

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



7482M

(51) Int. Cl.⁶:
C 11 D 3/395
C 11 D 7/54

(19) **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

(12) **Gebrauchsmuster**
(10) **DE 299 03 535 U 1**

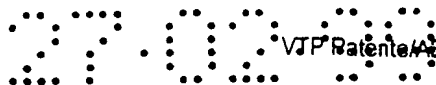
(21) Aktenzeichen:	299 03 535.2
(22) Anmeldetag:	27. 2. 99
(47) Eintragungstag:	10. 6. 99
(43) Bekanntmachung im Patentblatt:	22. 7. 99

(73) Inhaber:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(54) Aktivchlorhaltige Zubereitungen mit Färbemitteln in Mikrokapseln

DE 299 03 535 U 1

DE 299 03 535 U 1



Gebrauchsmuster
H 3935

Aktivchlorhaltige Zubereitungen mit Färbemitteln in Mikrokapiteln

25. Februar 1999

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Bleich- und Desinfektionsmittel und betrifft aktivchlorhaltige Zubereitungen, die Färbemittel in einer Mikroverkapselung enthalten.

Stand der Technik

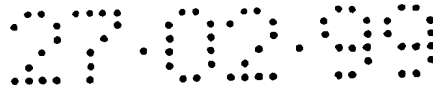
In den Mittelmeerländern, aber auch in den Vereinigten Staaten dominiert nach wie vor die Kaltwäsche von Textilien. Dies führt dazu, daß konventionelle Bleichmittel, wie z.B. Perborate oder Percarbonate kaum zur Anwendung gelangen, da sie bei Temperaturen um 20 °C noch keine besondere Aktivität entfalten. Der Waschflotte werden daher üblicherweise flüssige Bleichmittel zugesetzt, bei denen es sich in der Regel um tensidische Zubereitungen mit einem Gehalt von bis zu 10 Gew.-% Hypochlorit handelt; vergleichbare Mittel werden auch zur Reinigung und Desinfektion von harten Oberflächen eingesetzt. Eine Übersicht zu Hypochloritlaugen findet sich beispielsweise von J. Josa und M. Osset in **Jorn.Com.Esp.Deterg. 27, 213 (1997)**.

Diese Hypochloritlaugen enthalten nur selten Färbemittel, da diese in aktivchlorhaltiger Umgebung leicht oxidiert werden können und so ihre Farbe verändern.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, Färbemittel stabil in aktivchlorhaltige Zubereitungen zu formulieren und dadurch deren optische Erscheinung zu verbessern.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind aktivchlorhaltige Zubereitungen, welche sich dadurch auszeichnen, daß sie Färbemittel in einer Mikroverkapselung enthalten.



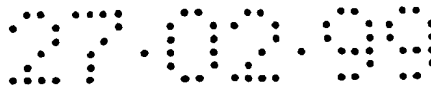
Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Färbemittel in einer Mikroverkapselung stabil in aktivchlorhaltigen Zubereitungen formulieren lassen und dadurch das optische Erscheinungsbild verbessern läßt. Die Mikro kapseln sind in den erfindungsgemäßen Mitteln chemisch und physikalisch, insbesondere räumlich, stabil, d.h. im Mittel tritt weder eine Zersetzung noch ein Absetzen der Mikro kapseln auf. Auf diese Weise ist die Verwendung praktisch aller bekannten Färbemittel in aktivchlorhaltigen Zubereitungen möglich.

Alkalihypochlorite und Alkalihydroxide

Die erfindungsgemäßen Bleichmittel enthalten als Aktivchlorquelle üblicherweise Alkalihypochlorite, vorzugsweise Lithium-, Kalium- und insbesondere Natriumhypochlorit. Die Hypochlorite können in Mengen von 0,5 bis 10, vorzugsweise 3,0 bis 7,0 und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – eingesetzt werden. Üblicherweise sind die Bleichmittel alkalisch (pH 12,5 bis 14) eingestellt und enthalten zu diesem Zweck Alkalihydroxide, wie beispielsweise Natrium- und/oder Kaliumhydroxid in Mengen – bezogen auf die Mittel – von 0,5 bis 2 und vorzugsweise von 0,7 bis 1,2 Gew.-%.

Mikro kapseln

Unter dem Begriff „Mikro kapsel“ werden Aggregate verstanden, die mindestens einen festen oder flüs-
sigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle umschlossen ist. Genauer gesagt handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Die mikroskopisch kleinen Kapseln, auch Nanokapseln genannt, lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikro kapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikro kapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Bevorzugt sind einkernige Mikro kapseln mit einer kontinuierlichen Hülle. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürliche Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi arabicum, Agar Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.



Die Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt näherungsweise kugelförmig. Ihr Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung kann je nach den in ihrem Inneren enthaltenen Substanzen und der Anwendung zwischen 10 nm (visuell nicht als Kapsel erkennbar) und 10 mm liegen. Bevorzugt sind sichtbare Mikrokapseln mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 mm bis 7 mm, insbesondere von 0,4 mm bis 5 mm. Nicht mehr mit bloßem Auge wahrnehmbare Mikrokapseln haben vorzugsweise einen Durchmesser im Bereich von 20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm. Die Mikrokapseln sind nach im Stand der Technik bekannten Verfahren zugänglich, wobei der Koazervation und der Grenzflächenpolymerisation die größte Bedeutung zukommt. Als Mikrokapseln lassen sich sämtliche auf dem Markt angebotenen tensidstabilen Mikrokapseln einsetzen, beispielsweise die Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) *Hallcrest Microcapsules* (Gelatine, Gummi Arabicum), *Coletica Thalaspheeres* (maritimes Collagen), *Lipotec Millicapseln* (Alginsäure, Agar-Agar), *Induchem Unispheres* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); *Unicerin C30* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), *Kobo Glycospheres* (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), *Softspheres* (modifiziertes Agar-Agar) und *Kuhs Probiol Nanospheres* (Phospholipide).

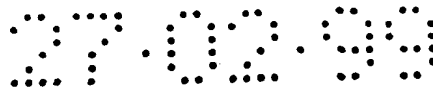
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel gleiche oder verschiedene Mikrokapseln in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 8 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%.

Färbemittel

Als Färbemittel werden im Sinne der Erfindung alle farbgebenden anorganischen und organischen Stoffe [DIN 55944 (Nov. 1973)] bezeichnet. Es können sowohl natürliche als auch synthetische Färbemittel eingesetzt werden. Die anorganischen Färbemittel sind Pigmente und haben ggf. auch Füllstoff-Charakter, während die organischen Färbemittel sowohl Pigmente als auch Farbstoffe umfassen. Zu den Färbemitteln zählen z.B. auch Glanz-, Perlglanz- u. Leuchtpigmente. Hiervon auszuschließen sind Fluoreszenzfarbstoffe, sogenannte optische Aufheller.

Als Farbstoffe werden im Sinne der Erfindung in Lösungsmitteln und/oder Bindemitteln lösliche Färbemittel bezeichnet, welche im Bereich des sichtbaren Lichtes absorbieren. Es können sowohl natürliche, z.B. Blüten- und Pflanzenfarbstoffe, als auch synthetische Farbstoffe, wie beispielsweise aromatische bzw. heterocyclische, ionische oder nichtionische Verbindungen, eingesetzt werden.

Als Farbpigmente kommen beispielsweise grüne Chlorophthalocyanine (Pigmosol® Grün, Hostaphine® Grün), gelbes Solar Yellow BG 300 (Sandoz), blaues Chlorophthalocyanin (Hostaphine® Blau) oder Cosmenyl® Blau in Frage.



Eine Übersicht über die in Europa angebotenen Färbemittel befindet sich in „Textilbetrieb“, Würzburg, 1978, S. 51-71. Weiterhin können als Färbemittel geeignete und zugelassene Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation „Kosmetische Färbemittel“ der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106 zusammengestellt sind.

Diese Färbemittel werden in den erfindungsgemäßen Mitteln in mikroverkapselter Form eingesetzt. Hierunter ist nicht nur die Verwendung eines einzigen Färbemittels in mikroverkapselter Form, beispielsweise ein farbloses Hypochloritbleichmittel mit blauen Mikrokapseln, sondern ebenso die Verwendung verschiedener Färbemittel in mikroverkapselter Form zu verstehen, beispielsweise ein farbloses Hypochloritbleichmittel mit blauen und grünen Mikrokapseln. Der Anzahl der gleichzeitig eingesetzten mikroverkapselten Färbemittel ist hierbei keine Grenze gesetzt, beispielsweise Mikrokapseln mit 3, 4, 5 usw. verschiedenen Färbemitteln.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können ebenfalls den aktivchlorhaltigen Zubereitungen neben mikroverkapselten Färbemitteln nicht-mikroverkapselte Färbemittel zugesetzt werden. Darunter sind beispielsweise blaue Hypochloritbleichmittel mit blauen und/oder roten Mikrokapseln zu verstehen. Ebenfalls sind farbige Hypochloritbleichmittel mit vielen verschiedenfarbigen mikroverkapselten Färbemitteln möglich, beispielsweise ein grünes Hypochloritbleichmittel mit blauen, grünen, roten usw. Mikrokapseln. Auf diese Weise sind Mischungen erhältlich, in denen die Mikrokapseln und die erfindungsgemäßen Mittel sowohl gleiche als auch verschiedene Färbemittel enthalten können.

Die Färbemittel werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,05 bis 0,4 und insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Sequestriermittel

Werden die Zubereitungen zur Behandlung von Textilien eingesetzt, empfiehlt es sich, ihnen Elektrolyte zuzusetzen, die als Sequestriermittel für Schwermetallionen dienen und damit einer Vergilbung der Wäsche entgegenwirken. Für diesen Zweck eignen sich beispielsweise Silicate, Phosphonsäuren bzw. Phosphonate, Polyacrylsäureverbindungen, Alkalicarbonate, Ligninsulfonate sowie Mischungen der genannten Elektrolyte. Die Einsatzmenge der Sequestriermittel beträgt in Summe üblicherweise 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 und insbesondere 0,5 bis 1,0 Gew.-% – bezogen auf die Mittel.

Unter **Silicaten** sind im Sinne der Erfindung Salze und Ester der Orthokieselsäure Si(OH)_4 und deren Eigenkondensationsprodukten zu verstehen. Demzufolge können als Silicate beispielsweise die folgenden kristallinen Stoffe eingesetzt werden:



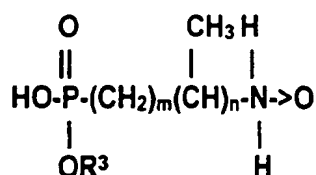
- (a) Neosilicate (Inselsilicate), wie beispielsweise Phenakit, Olivin und Zirkon;
- (b) Sorosilicate (Gruppensilicate), wie beispielsweise Thortveitit und Hemimorphit;
- (c) Cyclosilicate (Ringsilicate), wie beispielsweise Benitoid, Axinit, Beryll, Milarit, Osumilith oder Epidialyth;
- (d) Inosilicate (Ketten- und Bandsilicate), wie beispielsweise Metasilicate (z.B. Diopsid) oder Amphibole (z.B. Tremolit);
- (e) Phyllosilicate (Blatt- und Schichtsilicate), wie beispielsweise Talk, Kaolinit oder Glimmer (z.B. Muscovit);
- (f) Tectosilicate (Gerüstsilicate), wie beispielsweise Feldspäte und Zeolithe sowie Clathrasile oder Dodecasile (z.B. Melanophlogit, Thaumazit und Neptunit).

Im Gegensatz zu den geordneten kristallinen Silicaten werden vorzugsweise silicatische Gläser wie z.B. Natron- oder Kaliwasserglas eingesetzt. Diese können natürlicher Herkunft (z.B. Montmorillonit) oder synthetisch hergestellt worden sein. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können auch Alumosilicate verwendet werden. Typische Beispiele für Alkali- bzw. Erdalkalisilicate stellen Natrium- und/oder Kaliumsilicate mit einem Modul im Bereich von 1,0 bis 3,0 und vorzugsweise 1,5 bis 2,0 dar.

Unter **Phosphonsäuren** werden organische Derivate der Säure HP(O)(OH)_2 verstanden; **Phosphonate** stellen die Salze und Ester dieser Phosphonsäuren dar. Die vorzugsweise in Betracht kommenden organischen Phosphonsäuren bzw. Phosphonate stellen bekannte chemische Verbindungen dar, die sich beispielsweise über den Weg der Michaelis-Arbuzov-Reaktion herstellen lassen. Sie folgen beispielsweise der Formel (I),



in der R^1 für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 2 bis 18 und insbesondere 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und R^2 für Wasserstoff, ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium und/oder Alkanolammonium oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 2 bis 18 und insbesondere 6 bis 12 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind gegebenenfalls hydroxy-, nitrilo- und/oder aminosubstituierte Phosphonsäuren wie etwa Ethylphosphonsäure, Nitrilotris(methylenphosphonsäure), 1-Amino- bzw. 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsäuren. Vorzugsweise werden Aminoxidphosphonsäuren eingesetzt, die der Formel (II) folgen,



(II)

in der R^3 für Wasserstoff, eine $(\text{CH}_2)_m(\text{CHCH}_3)_n\text{NH}_2\text{O}$ -Gruppe oder ein Alkalimetall, m für Zahlen von 1 bis 4 und n für 0 oder 1 steht. Aminoxidphosphonsäuren stellen Builder bzw. Sequestrierungsmittel dar, die beispielsweise von der Firma Bozetto/IT unter der Marke Sequion® vertrieben werden. Zu ihrer Herstellung geht man von Aminophosphonsäuren aus, die zum Aminoxid umgesetzt werden. Im Sinne der Erfindung können sowohl Mono- als auch Diaminoxide in Form der Phosphonsäuren bzw. deren Salze eingesetzt werden, die der Formel (II) folgen. Vorzugsweise werden Aminoxidphosphonsäuren eingesetzt, in denen R^3 für Wasserstoff, m für 3 und n für 0 steht (Aminoxid auf Basis von Amino-trimethylenphosphonsäure).

Unter **Polyacrylsäureverbindungen** versteht man Homopolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure bzw. deren Ester. Neben den Säuren können auch Ester der Säuren mit Alkoholen mit 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 4 Kohlenstoffatomen polymerisiert werden. Polyacrylsäureverbindungen mit besonders vorteilhafter stabilisierender Wirkung liegen als Alkalisalze vor und weisen ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 6.000 Dalton auf. Als ein modifiziertes Polyacrylat kommt ebenfalls Norosol® 470 N (Rohm & Haas / DE) mit einem Molekulargewicht von 3.500 Dalton in Frage.

Tenside

Zur Unterstützung der Reinigungsleistung können die Zubereitungen weiterhin chlorstabile Tenside, wie beispielsweise Fettsäuresalze, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Xylolsulfonate, Sarcosinate, Tauride, Isethionate, Sulfosuccinate, Betaine, Zuckerester und Fettsäure-N-alkylglucamide enthalten. Vorzugsweise werden allerdings Alkylethersulfate, Aminoxide, Alk(en)yloligoglykoside oder Fettalkoholpolyglycolether eingesetzt. Die Summe aller Tenside – bezogen auf die Zubereitungen – macht dabei in der Regel 1 bis 15 und vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% aus.

Alkylethersulfate stellen anionische Tenside dar, die man durch Sulfatierung von Alkylpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation erhalten kann. Die im Sinne der Erfindung in Betracht kommenden Alkylethersulfate folgen der Formel (III),



(III)

in der R^4 für einen Alkylrest mit 12 bis 18, insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3 und X für Natrium oder Kalium steht. Typische Beispiele sind die Natriumsalze von Sulfaten des $C_{12/14}$ -Kokosalkohol+2, +2,3- und +3-EO-Adduktes. Die Alkylethersulfate können eine konventionelle oder eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden die Alkylethersulfate in Mengen von 1 bis 8, vorzugsweise 1,5 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - eingesetzt.

Auch **Aminoxide** stellen bekannte Stoffe dar, die gelegentlich den kationischen, in der Regel jedoch den nichtionischen Tensiden zugerechnet werden. Zu ihrer Herstellung geht man von tertiären Fettaminen aus, die üblicherweise entweder einen langen und zwei kurze oder zwei lange und einen kurzen Alkylrest aufweisen, und oxidiert sie in Gegenwart von Hypochlorit. Die im Sinne der Erfindung als tensidische Inhaltsstoffe in Betracht kommenden Aminoxide folgen der Formel (IV),



in der R^5 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie R^6 und R^7 unabhängig voneinander für R^5 oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen. Vorzugsweise werden Aminoxide der Formel (IV) eingesetzt, in denen R^5 und R^6 für $C_{12/14}$ - bzw. $C_{12/18}$ -Kokosalkylreste stehen und R^7 einen Methyl- oder einen Hydroxyethylrest bedeutet. Ebenfalls bevorzugt sind Aminoxide der Formel (IV), in denen R^5 für einen $C_{12/14}$ - bzw. $C_{12/18}$ -Kokosalkylrest steht und R^6 und R^7 die Bedeutung eines Methyl- oder Hydroxyethylrestes haben. Vorzugsweise werden die Aminoxide in Mengen von 1,5 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – eingesetzt.

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (V) folgen,

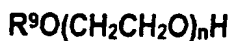


in der R^8 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, die weiterhin als tensidische Inhaltsstoffe in Frage kommen, können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (V) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p



für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^8 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^8 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3. Vorzugsweise werden die Glykoside in Mengen von 1,5 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – eingesetzt.

Als weitere Tenside können die erfindungsgemäßen Mittel **Fettalkoholpolyglycolether** der Formel (VI) enthalten,



(VI)

in der R^9 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 10 steht. Typische Beispiele sind die Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol. Die Polyglycolether können dabei eine konventionell breite, aber auch eine eingeeengte



Homologenverteilung aufweisen. Im Hinblick auf eine vorteilhafte Verdickung haben sich Mischungen von Fettalkoholpolyglycolethern linearer und verzweigter Alkylkette als vorteilhaft erwiesen. Besonders leistungsstarke Zubereitungen enthalten ferner Mischungen von verschiedenen Fettalkoholpolyglycolethern, bei denen die eine Komponente einen HLB oberhalb und die andere unterhalb von 10 aufweist. Vorzugsweise werden die Polyglycolether in Mengen von 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – eingesetzt.

Verdickungsmittel

Die Verwendung von Elektrolyten stellt sehr einfache und kostengünstige Möglichkeit der Viskositäts-einstellung dar. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Anwesenheit von Chloridionen neben Peroxid infolge Chlorbildung zu einem Lochfraß an bestimmten Textilien führen kann. Aus diesem Grunde wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung auf organische Verdickungsmittel zurückge-griffen, bei denen es sich beispielsweise um Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermo-lekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tonerden, wie beispielsweise Laponite® von Southern Clay Products oder Zeothix® von Huber, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeeengter Homolo-genverteilung oder Alkyloligoglucoside handeln kann, welche man den Mitteln in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% zusetzen kann.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen in der Regel einen nicht wäßrigen Anteil von 5 bis 35 und vor-zugsweise 8 bis 15 Gew.-% auf und eignen sich insbesondere für die Behandlung von textilen Flächengebilden, wie beispielsweise Garnen, Stoffbahnen und insbesondere Textilien. Üblicherweise erfolgt ihre Anwendung bei niedrigen Temperaturen, d.h. im Bereich der Kaltwäsche (ca. 15 bis 25°C). Die Mittel zeichnen sich nicht nur durch eine ausgezeichnete Fleckentfernung aus, sondern verhindern auch zuverlässig die Ablagerung von Kalk- und Metallspuren auf den Fasern und beugen somit auch der Verkrustung und Vergilbung vor. Obschon die eigentliche Verwendung der Mittel auf die Entfernung von Flecken bei der Wäsche gerichtet ist, eignen sie sich grundsätzlich auch für andere Zwecke, in denen Hypochloritlösungen Anwendung finden, beispielsweise für die Reinigung und Desinfektion harter Oberflächen. Darüber hinaus können die Mittel Duftstoffe und optische Aufheller enthalten.



Bei den **optischen Aufhellern**, die in mikroverkapselter Form zum Einsatz gelangen, handelt es sich vorzugsweise um solche, die in aktivchlorhaltigen Zubereitungen ansonsten nicht stabil sind. Typische Beispiele für geeignete optische Aufheller sind Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z.B. Naphtotriazolystilbensulfonsäure sowie Derivate der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure (Flavonsäure), wie insbesondere die Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls, Methylumbelliferon, Cumarin, Dihydrochinolinon, 1,3-Diarylpyrazolin, Naphthalsäureamid, über CH=CH-Bindungen verknüpfte Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme, durch Heterocyclen substituierte Pyrenderivate und dergleichen. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Besonders bevorzugt ist das Kalisalz der 4,4'-bis-(1,2,3-Triazolyl)-(2-)-Stilbin-2,2-sulfonsäure, das unter der Marke Phorwite® BHC 766 vertrieben wird. In der Regel enthalten die Mikrokapseln die optischen Aufheller in Mengen von 1 bis 95, vorzugsweise 10 bis 60 und insbesondere 25 bis 50 Gew.-% – bezogen auf das Kapselgewicht.

Bei den **Duftstoffen**, die im Sinne der Erfindung in mikroverkapselter Form zum Einsatz gelangen, handelt es sich vorzugsweise um solche, die in aktivchlorhaltigen Zubereitungen ansonsten nicht stabil sind. Typische Beispiele für geeignete Duftstoffe sind Tetrahydromircenol sowie Gemische aus natürlichen und synthetischen Duftstoffen.

Natürliche Duftstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum.

Typische **synthetische Duftstoffe** sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Duftstoffe vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclohexenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Iso-methylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die



Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen.

Auch **ätherische Öle** geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Duftstoffe, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrall, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylarnylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Vercitron, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Neben den oben genannten Stoffen, können natürlich auch **hypochloritbeständige Duftstoffe** in mikroverkapselter Form zum Einsatz gelangen, als da beispielsweise sind: Citronellol (3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol), Dimethyloctanol (3,7-Dimethyloctanol-1), Hydroxycitronellol (3,7-Dimethyloctane-1,7-diol), Mugol (3,7-Dimethyl-4,6-octatrien-3-ol), Mirsenol (2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol), Terpinolen (p-Mentho-1,4(8)-dien), Ethyl-2-methylbutyrat, Phenylpropylalkohol, Galaxolid (1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopental-2-benzopyran, Tonalid (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetrahydronaphthalin), Rosenoxid, Linaloloxid, 2,6-Dimethyl-3-octanol, Tetrahydroethylinalool, Tetrahydroethylinalylacetat, o-sec-Butylcyclohexylacetat und Isolonediphorenepoxid sowie Isoborneal, Dihydroterpenöl, Isobornylacetat, Dihydroterpenylacetat). Weitere geeignete Duftstoffe sind die in der Europäischen Patentanmeldung **EP 0622451 A1** (Procter & Gamble) in den Spalten 3 und 4 genannten Stoffe. In der Regel enthalten die Mikrokapseln die Duftstoffe in Mengen von 1 bis 95, vorzugsweise 50 bis 80 und insbesondere 60 bis 70 Gew.-% - bezogen auf das Kapselgewicht.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel erfolgt mittels Umrühren. Gegebenenfalls kann das erhaltene Produkt zur Abtrennung von Fremdkörpern und/oder Agglomeraten dekantiert oder filtriert werden. Die Mittel weisen zudem eine Viskosität – gemessen bei 20°C in einem Brookfield-Viskosimeter (Spindel 1, 10 Upm) – oberhalb von 100, vorzugsweise oberhalb von 200 mPas auf.

Beispiele

Verschiedene Hypochloritlösungen wurden mit Farbpigmenten in mikrokapsularer Form und gegebenenfalls zusätzlich mit reinen Farbpigmenten versetzt. Die Beispiele 1 bis 6 der erfindungsge-
mäßigen Zubereitungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1
Zusammensetzung der Bleichmittel

Zusammensetzung	1	2	3	4	5
Natriumhypochlorit	4.0	1.0	4.0	4.0	4.0
Natriumhydroxid	0.7	1	0.9	0.7	0.9
Kokosfettalkohol + 2 EO-sulfat-Na-Salz	-	2.0	1.0	-	1
Lauryldimethylaminoxid	-	1.0	-	-	2
Natriumsilicat ¹⁾	0.95	0.1	-	0.95	-
Aminoxidphosphonsäure ²⁾	0.1	-	-	0.1	-
Polyacrylat ³⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Polyacrilat ⁴⁾	0.05	-	-	0.05	-
Tetrahydromircenol	-	0.02	-	-	0.02
Mikrokapsel ⁵⁾ Solar Yellow BG 300	0,3	0,2	0,1	-	-
Mikrokapsel ⁵⁾ Cosmenyl® Blau	-	0,2	-	0,2	0,1
Mikrokapsel ⁵⁾ Hostafine® Grün	-	-	0,1	-	0,1
Mikrokapsel ⁵⁾ Hostaphine® Blau	-	-	0,1	-	0,1
Solar Yellow BG 300	-	-	-	0,2	-
Cosmenyl® Blau	-	-	-	-	0,1
Hostaphine® Blau	-	-	-	-	-
Wasser	ad 100				

1) Modul 2,0; 2) Sequion® (Fa.Bozetto); 3) Carbopol 497 (Fa.Goodrich); 4) Norasol® LMW 45 N (Natriumsalz, MW = 4.500, Fa. Norso Haas); 5) Hüllmaterial: Natriumalginat

Schutzansprüche

1. Aktivchlorhaltige Zubereitungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Färbemittel in einer Mikroverkapselung enthalten.
2. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zubereitungen zusätzlich nicht-mikroverkapselte Färbemittel enthalten.
3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zubereitungen und Mikro kapseln gleiche oder verschiedene Färbemittel enthalten.
4. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie – bezogen auf die Mittel – 0,5 bis 10 Gew.-% Alkalihypochlorite enthalten.
5. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie – bezogen auf die Mittel – 0,5 bis 2 Gew.-% Alkalihydroxide enthalten.
6. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie – bezogen auf die Mittel – 0,1 bis 10 Gew.-% Mikrokapsel mit einem Gehalt an Färbemitteln enthalten.
7. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Mikrokapseln enthalten, deren Hüllsubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Gummi arabicum, Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure, Alginaten, Fetten, Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithin, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysacchariden, Cellulosen, Celluloseestern, Celluloseethern, Stärkeethern, Stärkeestern, Polyacrylaten, Polyamiden, Polyvinylalkoholen und Polyvinylpyrrolidon.
8. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Mikrokapseln enthalten, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung 0,01 bis 10.000 µm beträgt.
9. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie weiterhin Sequestriermittel, Tenside und organische Verdickungsmittel enthalten.
10. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mikrokapseln weiterhin optische Aufheller und/oder Duftstoffe enthalten.

11. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Brookfield-Viskosität oberhalb von 100 mPas aufweisen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)